



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09017418 A**(43) Date of publication of application: **17.01.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58
H01M 4/66
H01M 4/80
H01M 10/40

(21) Application number: **08044961**(22) Date of filing: **01.03.96**(30) Priority: **24.04.95 JP 07 98913**(71) Applicant: **SHARP CORP**

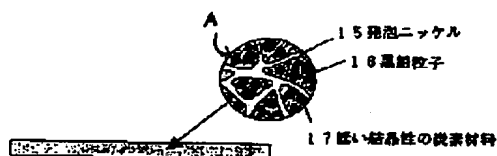
(72) Inventor: **YAMADA KAZUO**
MITACHI TAKEHITO
NISHIMURA NAOTO
TSUKUDA YOSHIHIRO
YONEDA TETSUYA

(54) **NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY**
CARBON ELECTRODE, ITS MANUFACTURE
AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY
USING IT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery carbon electrode which has high capacity, a long life, and high safety by sintering graphite particles and carbon material having lower crystalline performance than the same on a metal collector having a catalytic action against carbon graphitization.

SOLUTION: On or under the intervention of a metal collector 15 having a catalytic action against carbon graphitization (for instance, foam nickel), graphite particles 16 (for instance, natural graphite and the like) and carbon material 17 having lower crystalline performance than the same (this precursor is tar or the like) are sintered to manufacture a carbon electrode for a nonaqueous secondary battery. The metal collector 15 is a three dimensional structure body, whose porosity is 60 to 95%, and is made of matrix-like metal wires of 20 to 200 μm in thickness. In the particles 16, the average face spacing (d_{002}) of a (002) face by means of an X-ray wide angle diffraction method is set to 0.335 to 0.340nm, the crystal element thickness (Lc) in a (002) face direction is set to 10nm or more, and the crystal element thickness (La) in a (110) face direction is set to 10nm or more. Thereby, the useful carbon electrode is obtained as the negative electrode of the nonaqueous secondary battery.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-17418

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/04			4/04 A
	4/58			4/58
	4/66			4/66 A
	4/80			4/80 Z
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				
(21) 出願番号	特願平8-44961		(71) 出願人	000005049
(22) 出願日	平成8年(1996) 3月1日			シャープ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願平7-98913		(72) 発明者	山田 和夫
(32) 優先日	平7(1995) 4月24日			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
(33) 優先権主張国	日本 (J P)			ャープ株式会社内
			(72) 発明者	見立 武仁
				大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
				ャープ株式会社内
			(72) 発明者	西村 直人
				大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
				ャープ株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 野河 信太郎
			最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用炭素電極、その製造方法及びそれを用いた非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性の優れた高容量の非水系二次電池、その負極に使用される炭素電極及び炭素電極の製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の非水系二次電池の負極には、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と該黒鉛粒子より低い結晶性の炭素材料とが焼結されてなる炭素電極が採用される。従って、エネルギー密度が高く、サイクル特性、安全性に優れた非水系二次電池を得ることができる。また本発明の炭素電極の製造方法は、黒鉛粒子と炭素材料の前駆体を混合し、次いでその混合物を炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に担持させた後、又は黒鉛粒子を充填圧縮することにより金属集電体に担持させ、次いで金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させた後、焼成することにより形成されるので、製造工程が簡便であり、かつ製造コストを安くすることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と該黒鉛粒子より低い結晶性の炭素材料とが焼結されてなることを特徴とする非水系二次電池用炭素電極。

【請求項2】 黒鉛粒子が、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔(d_{002})が0.335~0.340nm、(002)面方向の結晶子厚み(Lc)が10nm以上、(110)面方向の結晶子厚み(La)が10nm以上である請求項1記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項3】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、鉄、ニッケル、コバルト又はそれらの一つ以上含む合金からなる請求項1又は2項記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項4】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、3次元構造体からなる請求項3記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項5】 三次元構造体が、60~95%の空孔率である請求項4記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項6】 三次元構造体が、20~200 μ mの太さのマトリックス状金属線で構成されている請求項4又は5記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項7】 少なくとも負極、正極及びイオン伝導体からなり、負極が請求項1~6いずれか1つに記載の非水系二次電池用炭素電極であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項8】 黒鉛粒子と炭素材料の前駆体を混合し、次いでその混合物を炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に担持させた後、焼成することにより、金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする非水系二次電池用炭素負極の製造方法。

【請求項9】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する三次元構造体からなる金属集電体に黒鉛粒子を充填し、圧縮することにより黒鉛粒子を金属集電体に担持させ、次いで金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させ、焼成することにより、金属集電体介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする非水系二次電池用炭素負極の製造方法。

【請求項10】 炭素材料の前駆体が、タール又はピッチから選択される請求項8又は9記載の非水系二次電池用炭素負極の製造方法。

【請求項11】 炭素材料の前駆体が、高分子材料を加熱熔融又は溶媒に溶解することにより得られる請求項8又は9記載の非水系二次電池用炭素負極の製造方法。

【請求項12】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、鉄、ニッケル、コバルト又はそれらの一つ以上含む合金からなる請求項8~11いずれか1つに記載の非水系二次電池用炭素電極の製造方法。

【請求項13】 黒鉛粒子が、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔(d_{002})が0.335~0.340nm、(002)面方向の結晶子厚み(Lc)が10nm以上、(110)面方向の結晶子厚み(La)が10nm以上である請求項8~12いずれか1つに記載の非水系二次電池用炭素電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系二次電池用炭素電極、その製造方法及びそれを用いた非水系二次電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、活物質となる炭素材料を直接集電体上に形成させることによる、高容量、長寿命かつ安全性の高い非水系二次電池用炭素電極、その製造方法及びそれを用いた非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器、情報機器などの携帯機器の小型化、軽量化が目覚ましく進歩し、それらを駆動する二次電池が非常に重要な部品となってきた。二次電池のうち、リチウム二次電池は、軽量かつ高エネルギー密度を有するため、携帯機器の駆動用電源として有望視され、研究開発が活発に進められている。

【0003】一般にリチウム二次電池は、金属リチウムが負極に用いられている。しかし、この場合、充放電サイクルを繰り返すと金属リチウム上にデンドライトが生成及び成長し、内部短絡を引き起こすため、二次電池化が困難である。また、デンドライトの生成を防ぐために、金属リチウムの代わりに、リチウム・アルミニウム合金などのリチウム合金を負極に使用することが提案されている。しかし、この場合でも充放電サイクルを繰り返す又は深い充放電を行なうと、合金の偏析などが起こるため十分な特性は得られない。

【0004】そこで、炭素材料をホスト材料とし、リチウムイオンの挿入脱離反応を利用した負極を用いた電池が提案され、研究開発が進められ、実用化されてきている。炭素材料を負極に用いたリチウム二次電池は、サイクル特性、安全性に優れている。しかし炭素材料は黒鉛から無定形炭素まで幅広い形態を有すると同時に、炭素材料の物性値も形態に応じて異なる。また、炭素材料の六角網面により形成される微細組織も形態に応じて異なる。形態、物性値及び微細組織が、電極の性能を大きく左右するため、種々の炭素材料が提案されている。

【0005】例えば特開昭61-111907号、特開昭62-90863号などに示される比較的アモルファスな炭素材料を用いた負極や、特開昭60-182670号、特開昭60-221964号、特開平4-155776号、特開平4-115467号などに示される黒鉛系の炭素材料を用いた負極や、特開平4-368778号、特開平5-114421号、特開平5-121066号などのように表面処理した黒鉛系の炭素材料を用

いた負極や、特開平4-280068号、特開平4-342958号などのように、炭素材料の結晶性ではなく、炭素材料の微細組織に着目した負極などがある。

【0006】しかし、これらの炭素材料はすべて粉末又は繊維状のため、炭素電極とする場合には結着剤を混合する必要がある。従って、これら炭素材料は、炭素材料自体の性能はよくても、実際の電極に使用した場合には、サイクル特性に問題を残している。一方、特開昭60-36315号、特開昭62-24555号には、集電体となり得る金属に直接炭素材料を堆積させる方法が提案されている。これら公報では気相成長法により炭素材料が作成されている。気相成長法により作製した炭素材料は、材料自身も優れた特性を示す。特に金属集電体上に直接堆積したものは、結着剤が不要であると同時に集電が良好なため、高容量かつ高いサイクル安定性を示す。

【0007】さらには特開昭59-188578号に示されるような高分子材料の重合に際して触媒作用を有する物質を担持させた負極、あるいは特開昭63-24585号に示されるように、触媒作用のある基板上に炭素材料を堆積させた負極がある。前者は高分子材料を電池活物質とするものであり、触媒作用も高分子の重合に対する触媒作用であるため本発明と意を異にする。一方、後者は高く黒鉛化された炭素材料が低温で堆積すると同時に、基板上に密着性よく堆積するため、高容量かつサイクル特性の優れた炭素電極になることが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述した炭素電極及びその製造方法は、いくつかの課題がある。まず、気相成長法の場合は、コストが高く、堆積させた炭素材料からなる膜の均一性を制御することが難しいなどの問題点を有する。また気相成長法の場合、炭素材料の堆積温度を上げることにより結晶性が上がるが、反応温度を上げると厚膜の炭素電極が得にくくなる。

【0009】また、特開平4-92364号及び特開平5-347155号では、三次元構造体からなる金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させた後、固化させてなる炭素電極が記載されている。これら公報に記載された炭素電極の製造方法では、炭素材料の前駆体から炭素材料への収率が低いため、高密度の炭素電極が得にくい。また空孔率が高いものを使用した場合、炭素化の触媒作用を十分に受けることができず、また熱処理温度も金属集電体を構成する金属の融点以下にしなければならぬ。そのため、結晶性を上げることができず、十分な放電容量が得られないことなどの問題がある。

【0010】一方、黒鉛粒子などの粉末の炭素材料を活物質として用いた炭素電極も知られている。しかし、この炭素電極は、黒鉛粒子を作製後、粉碎し、適当な結着剤を入れて集電体上に塗布し炭素電極を得るという方法

を取るため、工程が繁雑である。また黒鉛粒子を用いた場合には、初回の充放電時に不可逆容量が存在し、それが電池の高容量化を妨げることとなる。

【0011】上記不可逆容量が形成されることを防ぐために、黒鉛粒子の表面をあらかじめ化学的に還元処理をしたり、黒鉛の表面が非晶質の炭素で覆われている黒鉛粒子を使用するなどの方法が報告されている。これら方法では、初回の充放電効率は改善されるものの、炭素電極の製造のための工程が多いことは上記と同じである。またそれら炭素電極は黒鉛粒子を結着するための結着剤を含んでいるので、エネルギー密度が十分に上がらない。また長期のサイクル特性が十分ではない。そのため、根本的な解決には至っていない。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、以下の様な方法により問題点を解決することが可能であることを見出し、本発明に至った。かくして本発明によれば、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と該黒鉛粒子より低い結晶性の炭素材料とを焼結されることを特徴とする非水系二次電池用炭素電極が提供される。更に、本発明によれば、少なくとも負極、正極及びイオン伝導体からなり、負極が上記非水系二次電池用炭素電極であることを特徴とする非水系二次電池が提供される。

【0013】また、本発明によれば、黒鉛粒子と炭素材料の前駆体を混合し、次いでその混合物を炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に担持させた後、焼成することにより、金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする非水系二次電池用炭素負極の製造方法が提供される。

【0014】更に、本発明によれば、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する三次元構造体からなる金属集電体に黒鉛粒子を充填し、圧縮することにより黒鉛粒子を金属集電体に担持させ、次いで金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させ、焼成することにより、金属集電体介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする非水系二次電池用炭素負極の製造方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の態様】炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に使用できる金属は、鉄、コバルト、ニッケル又はそれらをつつ以上含む合金が挙げられる。中でもニッケルが、炭化物を作りにくいので集電体として適しており、またコスト的にも好ましい。金属集電体の形状としては、平板状、網目状、発泡状、繊維状のものを押しかためたものなどが挙げられる。なお、本発明における触媒作用とは、炭素材料の前駆体（以下炭素前駆体と称する）が炭素化される過程において、黒鉛化を促進しうる作用をいう。本発明の発明者等は、更に検討を重ねた結果、特に、網目状、発泡状、繊維状のものを

押しかけたものなどの三次元構造体からなることが、黒鉛粒子及び炭素材料を保持する能力が高い（即ち活物質の充填密度が高い）ので好ましいことを見いだしている。三次元構造体からなる金属集電体を使用することにより、更にサイクル特性の優れた炭素電極を得ることができる。

【0016】更に、三次元構造体が、60～95%の空隙率を有することが好ましい。95%より大きい空隙率の場合、集電効果及び電極の強度等を十分に保つことができない。一方、60%未満の空隙率の場合、炭素電極中に含まれる活物質の密度が低下することとなる。また更に、三次元構造体が、20～200 μm の太さのマトリックス状金属線で構成されていることが好ましい。20 μm 未満の場合は、金属線自体が触媒として作用し炭素中に取り込まれたり、炭素が金属線中に浸炭し、集電体がもろくなる。そのため、集電効果及び電極の強度等を十分に保つことができない。一方、200 μm より太い場合、炭素電極中に含まれる活物質の密度が低下することとなる。

【0017】本発明における炭素電極は、焼結されている黒鉛粒子による充放電容量が、炭素電極の充放電容量の大部分を占める。ここで、本発明に使用できる黒鉛粒子は、X線広角回折法による（002）面の平均面間隔（ d_{002} ）が0.335～0.340 nm、（002）面方向の結晶子厚み（ L_c ）が10 nm以上、（110）面方向の結晶子厚み（ L_a ）が10 nm以上である材料を使用することが好ましい。この材料を用いることにより高容量の炭素電極を得ることができる。

【0018】ここで、電池の容量及び充放電電位に影響をおよぼす要因として、黒鉛粒子の層状構造に関わる物性があげられる。即ち、（002）面の面間隔（ d_{002} ）、つまり層間距離と、結晶子の大きさである。黒鉛粒子の結晶化度が高くなることによりリチウムのデインターカレーション時の電位がリチウムの電位に近くなるため、より高容量の炭素電極を得ることが期待できる。したがって、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量を考えに入れた場合、X線広角回折法による（002）面の平均面間隔

（ d_{002} ）が0.335～0.340 nmであることが好ましい。また、 L_c 及び L_a のそれぞれが10 nm以下のときは結晶性が低いため、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量が小さくなる。

【0019】上記の物性条件を満たす黒鉛粒子としては、例えば天然黒鉛、キッシュグラフアイト、石油コークス又は石炭ピッチコークスなどの易黒鉛化性炭素から得られる人造黒鉛、又は、膨張黒鉛などが挙げられる。また黒鉛粒子の形状としては、球状、鱗片状、繊維状又はそれらの粉碎物のいずれであってもよい。特に、球状、鱗片状又はそれらの粉碎物が好ましい。

【0020】更に、黒鉛粒子の粒径は、80 μm 以下で

あることが好ましい。ここで、粒径は、体積を基準とした粒度分布測定により求められた粒度分布において、ピークが存在する粒径を意味する。80 μm より大きい粒径の黒鉛粒子を用いた場合、有効に使われる黒鉛粒子の量、粒子内のリチウムの拡散や、反応サイトの減少などの点から、好ましくない。

【0021】次に、黒鉛粒子及び金属集電体の少なくとも1部を被覆し、黒鉛粒子と焼結される炭素材料は、黒鉛粒子よりも低結晶性を有する炭素材料であればよい。このような炭素材料を使用すれば、黒鉛粒子のみの炭素電極に比べ初回の充放電効率が向上するという効果が得られる。物性的にはX線広角回折法による（002）面の平均面間隔（ d_{002} ）が0.337 nm以上、（002）面方向の結晶子厚み（ L_c ）が10 nm以下、（110）面方向の結晶子厚み（ L_a ）が10 nm以下であることが好ましい。そのような炭素材料となるように焼成条件などを制御することが好ましい。ここで、黒鉛粒子と焼結した炭素材料の物性値とは、黒鉛粒子を混合していない炭素前駆体を用いて炭素電極を製造したときの炭素材料の物性値を測定したものである。但し、製造条件は、黒鉛粒子を混合した場合と、同じ触媒存在下、同じ処理温度及び同じ処理時間である。

【0022】また炭素前駆体の焼成後の黒鉛粒子と焼結している炭素材料の比は、焼結している炭素材料が重量比で50%以下であることが放電容量の点から好ましい。下限は特になく、黒鉛粒子と金属集電体とが電極反応に耐え得るだけの強度が得られる量であればよい。ここで、黒鉛粒子は電位の平坦性を有し、一方焼結している低い結晶性の炭素材料は電位に勾配を有する。従って、両者の重量比を調節することにより電位曲線の形状を制御することができる。よって、任意の電位曲線に制御する目的においては焼結してなる炭素材料が重量比で50%以上であってもよい。

【0023】上記炭素電極は、例えば以下の方法により形成できる。まず、液体又は固体の炭素前駆体と黒鉛粒子とを、任意の溶媒を加えて混合し、得られた混合物を塗布、浸漬などの方法により金属集電体の任意の部分に被覆した後、この被覆物を窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気下で焼成することにより形成することができる。また、金属集電体に3次元構造体を使用する場合は黒鉛粒子を金属集電体の任意の部分に充填し、次いで圧縮することにより保持させ、この金属集電体に液体又は固体の炭素前駆体を含浸させ、この後窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気下で焼成することにより形成することができる。

【0024】なお、上記2つの方法のうち、金属集電体に3次元構造体を使用する場合は、金属集電体に黒鉛粒子と炭素材料を均一に保持することができ、炭素電極のばらつきを抑えることができるので、得られた二次電池の信頼性が向上する観点から、後者が好ましい。ここ

で、炭素材料は、液相炭素化過程又は固相炭素化過程により形成することができる。炭素前駆体として液体状態のものを用いる場合は、黒鉛粒子とそのまま混合するか又は金属集電体に含浸して用いることができる。更に、重量比、粘度などを制御するために適当な溶剤を用いて希釈した炭素前駆体を用いることも可能である。炭素前駆体として高分子材料のような固体のものを利用する場合は、一旦高分子材料を加熱するか、適当な溶媒に溶解して熔融状態にし、黒鉛粒子と混合するか又は金属集電体に含浸させることが好ましい。

【0025】液相炭素化過程により形成する炭素材料は、タールやピッチなどの炭素材料の原料を不活性雰囲気中で熱処理して、液相で炭素化を進め、その結果形成される炭素である。この方法の昇温速度、減圧、加圧などの熱処理時の圧力雰囲気などは炭素材料の原料によって適宜選択できる。固相炭素化過程により形成する炭素材料は、高分子材料などを熱処理することによって固化させることにより形成される。また炭素材料の形成温度及び炭素化温度は、炭素材料の原料、炭素材料の形成法によってそれぞれ異なるが、炭素材料が形成され始める温度から触媒作用のある金属の融点付近の温度まで使用できる。

【0026】また、液相炭素化過程により炭素材料が形成される場合も、固相炭素化過程により炭素材料が形成される場合も、炭素材料の原料に応じて、炭素材料の形成に先立って200℃～400℃にて、空気などの活性雰囲気下で炭素材料の原料を加熱して耐炭化処理又は不炭化処理を施すこともできる。炭素前駆体に加えることのできる溶媒としては、例えばキノリン、ベンゼン、四塩化炭素、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。上記炭素電極の製造方法によれば、炭素前駆体を不活性雰囲気中で熱処理するだけでよい。また金属集電体が炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有するので、低い温度での熱処理を行うことができ、そのまま電極として用いることができる。そのため製造工程が簡便でかつコストを低減することができる。

【0027】上記炭素電極を非水系二次電池に使用した場合、イオン伝導体の分解などの副反応が抑えられ、初回の充放電効率がよい。また、黒鉛粒子が活物質となる炭素材料によって金属集電体上又は介在下に直接結合されているため、エネルギー密度が高く、サイクル特性がよい。

【0028】これは上述したように副反応が少ないため、及び表面が低い結晶性の炭素材料で覆われているため、リチウムの挿入・脱離が起こりやすい。また低い結晶性の炭素材料がリチウムの挿入・脱離に伴う膨張収縮を緩和するので、機械的にも優れているなどの理由が考えられる。また炭素電極が結着剤を含まないため乾燥温度にも自由度があり、高温で乾燥すれば時間の短縮などが期待できる。更に本発明によれば、少なくとも負極、

正極及びイオン伝導体からなり、上述した炭素電極を負極として用いることを特徴とする非水系二次電池が提供される。本発明の非水系二次電池における正極は、正極活物質、導電材、結着材及び場合によっては固体電解質などからなる。

【0029】正極活物質としては、例えばリチウムを含有した酸化物を正極活物質として用いることができる。例えば、 $Li_xM_zN_zO_2$ （ここでMはFe, Co, Ni, Mnのいずれかであり、Nは遷移金属、好ましくは4B族又は5B族の金属であり、 x は $0 \leq x \leq 1$ 、 y は $0 \leq y \leq 1$ 、 z は $0 \leq z \leq 1$ を表す）で表される酸化物を使用することができる。具体的には、 $LiVO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiMnO_2$ などが正極活物質として挙げられる。更に使用できる正極活物質としては、例えば、 $LiMn_{2-x}N_yO_4$

（ここでNは遷移金属、好ましくは4B族又は5B族の金属であり、 x は $0 \leq x \leq 2$ 、 y は $0 \leq y \leq 1$ を表す）で表される酸化物を使用することができる。具体的には、 $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

【0030】導電材には、カーボンブラック（アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックなど）などの炭素類や、グラファイト粉末、金属粉末などを用いることができるがこれに限定されるものではない。結着材には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム類などを用いることができるがこれに限定されるものではない。

【0031】導電材及び結着材の混合比は、正極活物質100重量部に対して、導電材を5～50重量部、結着材を1～30重量部とすることができる。導電材が5重量部より少ない、あるいは結着材が30重量部より多いと、正極の抵抗又は分極などが大きくなり放電容量が小さくなるため実用的なりチウム二次電池が作製できない。導電材が50重量部より多い（但し、混合する導電材の種類により重量部は変わる）と正極内に含まれる活物質質量が減るため放電容量が小さくなる。結着材が、1重量部より少ないと結着能力がなくなってしまう。また、結着材が、30重量部より多いと、導電材の場合と同様に、正極内に含まれる活物質質量が減り、更に、上記に記載のごとく、正極の抵抗又は分極などが大きくなり放電容量が小さくなるため実用的ではない。なお、正極を作成する場合、結着性を上げるためにそれぞれの結着材の融点前後の温度で熱処理を行なうことが好ましい。

【0032】またイオン伝導体は、例えば有機電解液、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩などを用いることができる。この中でも有機電解液を好適に用いることができる。有機電解液の電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒素リチウム、トリフルオロメタンスルホ

ン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミン酸リチウムなどのリチウム塩が挙げられる。これらのリチウム塩を1種又は2種以上を混合してもよい。

【0033】有機電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチルなどのエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリルなどが挙げられる。これら溶媒は1種又は2種以上の混合してもよい。上記溶媒に電解質を溶解することによって有機電解液を調製することができる。但し、有機電解液を調製する際に使用する溶媒及び電解質は、上記に掲げたものに限定されない。

【0034】これらイオン伝導体を保持するためにセパレーターが使用される。セパレーターとしては、電気絶縁性の合成樹脂繊維、ガラス繊維、天然繊維などの不織布又は織布、アルミナなどの粉末の成形体などが挙げられる。中でもポリエチレン、ポリプロピレンなど合成樹脂の不織布が品質の安定性などの点から好ましい。これら合成樹脂の不織布からなるセパレーターには、電池が異常発熱した場合に、セパレーターが熱により溶融し、正極と負極の間を遮断する機能を付加したものもあり、安全性の観点からこれらも好適に使用することができる。セパレーターの厚みは特に限定はないが、必要量のイオン伝導体を保持することが可能で、かつ正極と負極との短絡を防ぐ厚さがあればよく、通常0.01~1mm程度のものを用いることができ、好ましくは0.02~0.05mm程度である。上記により得られた本発明の二次電池は、エネルギー密度が高く、サイクル特性、安全性に優れている。

【0035】

【実施例】以下実施例により発明を具体的に説明する。尚、X線広角回折法による結晶子の大きさ(Lc、La)を測定する方法は、公知の方法、例えば“炭素材料実験技術 1 p55~63 炭素材料学会編(科学技術社)”又は特開昭61-111907に記載された方法によって行った。また、結晶子の大きさを求める形状因子Kは0.9とした。更に、粒径はレーザー回折式粒度分布計を用いて測定し、粒度分布においてピークがある部分を粒径とした。

【0036】実施例1

一般的にピッチなどの液状の炭素前駆体を用いる場合、黒鉛粒子とそのまま混合してもよい。また適当な溶剤を加えて粘度を調整する事も可能である。実施例1では、触媒作用のある金属集電体として面積 $4 \times 2 \text{ cm}^2$ 、厚

さ $50 \mu\text{m}$ のニッケル箔を用いた。黒鉛粒子(マダガスカル産天然黒鉛、鱗片状、粒径 $11 \mu\text{m}$ 、 d_{50} は0.337nm、Lcは27nm、Laは17nm、比表面積 $8 \text{ m}^2/\text{g}$)と炭素前駆体としてピッチのキノリン可

溶分を用い重量比で95:25となるように混合した。

【0037】その混合物を、上記ニッケル箔に $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ となるように塗布した。次いでその金属集電体を窒素雰囲気下、 300°C にて2時間焼成し、続けて温度を 1000°C まで上げ、5時間焼成し、炭素電極を得た。同条件にてピッチのキノリン可溶分のみを焼成した場合の炭素収率は20%であった。得られた炭素電極の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は95:5であった。炭素電極の全炭素量(黒鉛粒子及びそれを被覆する炭素材料を含む)は 117.2 mg であり、厚み $276.4 \mu\text{m}$ であった。また、この炭素電極の単位体積中の炭素の量(以下電極の活物質密度と記す)は $0.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

【0038】更に、得られた炭素電極に集電タブをとりつけ、評価用の電極とし、 150°C にて5時間減圧乾燥を行った後、電極評価を行った。評価は、3極法を用い、対極及び参照極にリチウムを用いた。イオン伝導体は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1混合溶媒に 1 mol dm^{-3} の過塩素酸リチウムを溶解したものを使用した。充放電試験は、 30 mA g^{-1} の電流値にて0Vまで充電を行い、続いて1.5Vまで放電を行った。このような方法によって炭素電極のサイクル特性を調べた。結果を図1に示す。

【0039】実施例2

触媒作用のある金属基板として $4 \times 2 \text{ cm}^2$ の発泡状ニッケルを用いた。また、炭素前駆体は、実施例1と同様にピッチのキノリン可溶分を使用した。更に、黒鉛粒子は、実施例1と同様にマダガスカル産の天然黒鉛、鱗片状、粒径 $11 \mu\text{m}$ 、 d_{50} は0.337nm、Lcは27nm、Laは17nm、比表面積 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ を使用した。

【0040】炭素前駆体と黒鉛粒子を重量比で25:95となるように混合した。これを発泡ニッケルに充填し、実施例1と同様の条件にて焼成し、炭素電極を得た。得られた炭素電極の構造を図2に示す。図2中、Aは炭素電極の拡大図であり、15は発泡ニッケル、16は低い結晶性の炭素材料、17は黒鉛粒子を示している。図2から、発泡ニッケル15の孔中に黒鉛粒子17が分散し、発泡ニッケル15と黒鉛粒子17とが低い結晶性の炭素材料16で被覆されると共に結合されていることが判る。イオン伝導体にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等容積溶媒を用いた以外は実施例1と同様の方法にて電極を作製し評価した。結果を図1に示す。

【0041】比較例1

黒鉛粒子としてマダガスカル産の天然黒鉛粒子(鱗片

状、粒径 $11\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.337nm 、 L_c は 27nm 、 L_a は 17nm 、比表面積 $8\text{m}^2/\text{g}$ を用いた。

【0042】まず黒鉛粒子全量に対して10重量部のポリフッ化ビニリデンとN-メチル-2-ピロリドンを混合することにより、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを溶解した。そこへ活物質である黒鉛粒子を混合、混練することにより活物質のペーストを得た。得られたペーストを銅箔集電体の両面に塗布し、これを 60°C で乾燥させた、この後、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを完全に除去すると同時に結着性を高めるために 240°C で熱処理を行い、炭素電極を得た。得られた炭素電極をプレスし、さらに水分除去のために 200°C で減圧乾燥したものを評価試験用の電極とした。得られた電極の表面積は 5cm^2 、電極の厚みが $135\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）、電極の活物質密度は $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ であった。このようにして得られた電極について実施例1と同様の評価を行った。

【0043】比較例2

発泡ニッケルにピッチのキノリン可溶分を含浸し実施例1と同様の条件にて焼成し、炭素電極を得た。得られた炭素電極をプレスし評価用の電極とした。電極の厚みは $324\mu\text{m}$ であり、そのときの電極の活物質密度は $0.42\text{g}/\text{cm}^3$ であった。このようにして得られた電極を実施例1と同様の評価を行った。結果を図1に示す。

【0044】実施例3

黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比 $85:75$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料の重量比は $85:15$ であった。この炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

【0045】実施例4

黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリ可溶分の仕込量を重量比で $75:125$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料の重量比は $75:25$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

【0046】実施例5

* 黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $65:175$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は $65:35$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

【0047】実施例6

10 黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $60:200$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は $60:40$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

【0048】実施例7

20 黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $55:225$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は $55:45$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

【0049】比較例3

30 黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $45:275$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は $45:55$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

【0050】比較例4

黒鉛粒子として球状炭素（粒径 $6\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.342nm 、 L_c は 1.8nm 、 L_a は 1.2nm 、比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ ）を用いた以外は実施例2と同様に炭素電極を作製した。そのときの炭素電極の厚みは $345\mu\text{m}$ で、活物質密度は $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ であった。その炭素電極について実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

40 【0051】

* 【表1】

	電極厚み	電極中の活物質密度	放電容量(mAh/cc)
実施例 2	350.2	1.12	342
実施例 3	342.6	1.05	331
実施例 4	338.2	1.01	318
実施例 5	361.3	0.92	298
実施例 6	348.5	0.88	274
実施例 7	344.1	0.81	248
実施例 8	220	0.86	302
実施例 9	315	0.92	328
比較例 2	324.6	0.42	186
比較例 3	318.1	0.61	192
比較例 4	311.5	0.72	167

【0052】実施例の2～7、比較例の3、4が示すように炭素電極中の黒鉛粒子の量は重量比で50%以上であることが高容量密度の炭素電極が得られるので好ましいことがわかる。また黒鉛粒子のかわりに結晶性の低い炭素をもちいると容量密度が低くなることがわかる。

【0053】実施例8

触媒作用のある金属集電体として厚さ50 μ mのステンレス箔（ニラコ社製SUS302）を使用し、黒鉛粒子として球状黒鉛粒子（粒径6 μ m、 d_{002} は0.337nm、 L_c は13nm、 L_a は11nm、比表面積8m²/g）を用いた。次に、炭素前駆体としてのポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、そこへ黒鉛粒子を混合し、ペーストとした。そのペーストを金属集電体に塗布し、窒素気流中300℃にて2時間保持した。その後1000℃まで昇温し、その温度にて3時間保持することにより炭素電極を得た。イオン伝導体としてエチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの1：1混合溶媒に1mol/dm³の過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた以外は実施例1と同様の方法 *

*にて得られた炭素電極を評価した。結果を図1に示す。

20 【0054】実施例9

触媒作用のある金属集電体として4 \times 2cm²の発泡状ニッケルを用い、黒鉛粒子としては人造黒鉛粒子（ロンザ社、KS-25、鱗片状、粒径8 μ m、 d_{002} は0.336nm、 L_c は25nm、 L_a は16nm、比表面積12m²/g）を用いた。ついで炭素前駆体としての塩化ビニル樹脂の粉末をテトラヒドロフランに溶解し、上記黒鉛粒子と混合した。それを発泡ニッケルに含浸させ、実施例1と同様の条件にて焼成して炭素電極を得た。得られた炭素電極について実施例1と同様の評価を行った。結果を図1に示す。

【0055】上記実施例1～9及び比較例1～4で使した黒鉛粒子の各物性値、炭素前駆体の種類、焼結後の黒鉛粒子と炭素材料の重量比（黒鉛粒子：炭素材料）を表2にまとめた。

【0056】

【表2】

	黒鉛粒子			炭素材料 の 前駆体	焼結後の 重量比 黒鉛粒子：炭素材料
	d002	La	Lc		
実施例 1	0.337	17	27	ビッチ	95 : 5
実施例 2	0.337	17	27	ビッチ	95 : 5
比較例 1	0.337	17	27	—	—
比較例 2	—	—	—	ビッチ	0 : 100
実施例 3	0.337	17	27	ビッチ	85 : 15
実施例 4	0.337	17	27	ビッチ	75 : 25
実施例 5	0.337	17	27	ビッチ	65 : 35
実施例 6	0.337	17	27	ビッチ	60 : 40
実施例 7	0.337	17	27	ビッチ	55 : 45
比較例 3	0.337	17	27	ビッチ	45 : 55
比較例 4	0.342	1.3	1.8	ビッチ	95 : 5
実施例 8	0.337	11	13	PVDF	96 : 4
実施例 9	0.336	16	25	塩化ビニル	96 : 4

【0057】なお、比較例 1 は従来の炭素電極作製方法により作製された炭素電極と本発明の炭素電極を比較するために行われ、比較例 2 は黒鉛粒子を含まない炭素電極と本発明の炭素電極を比較するために行われている。また、実施例 3～7 及び比較例 3～4 は黒鉛粒子と炭素材料の重量比を決定するために行われている。更に、実施例 8 及び 9 は炭素前駆体を実施例 1 と異ならせて作製した炭素電極を示している。

【0058】実施例 10

触媒作用のある金属集電体として面積 $4 \times 2 \text{ cm}^2$ 、空孔率 80% 及び金属線の太さ $50 \mu\text{m}$ の発泡ニッケルを用いた。黒鉛粒子（マダガスカル産天然黒鉛、鱗片状、粒径 $11 \mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.337 nm 、 L_c は 27 nm 、 L_a は 17 nm 、比表面積 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と炭素前駆体としてビッチのキノリン可溶分を用い重量比で 90 : 50 となるように混合した。

【0059】その混合物を、上記発泡ニッケルに充填した。次いでその金属集電体を窒素雰囲気下、 300°C にて 2 時間焼成し、続けて温度を 1000°C まで上げ、5 時間焼成した。得られた焼成体を圧縮することにより、炭素電極を得た。同条件にてビッチのキノリン可溶分のみを焼成した場合の炭素収率は 20% であった。得られ

30 * た炭素電極の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は 9 : 1 であった。炭素電極の全炭素量（黒鉛粒子及びそれを被覆する炭素材料を含む）は 102.3 mg であり、厚み $116.5 \mu\text{m}$ であった。また、この炭素電極の単位体積中の炭素の量（以下電極の活物質密度と記す）は 1.10 g/cm^3 であった。

40 【0060】更に、得られた炭素電極に集電タブをとりつけ、評価用の電極とし、 150°C にて 5 時間減圧乾燥を行った後、電極評価を行った。評価は、3 極法を用い、対極及び参照極にリチウムを用いた。イオン伝導体は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの 1 : 1 混合溶媒に 1 mol dm^{-3} の過塩素酸リチウムを溶解したものを使用した。充放電試験は、 30 mA g^{-1} の電流値にて 0 V まで充電を行い、続いて 1.5 V まで放電を行った。このような方法によって炭素電極のサイクル特性を調べた。結果を図 3 に示す。なお、実施例 1 のサイクル特性も比較のために図 3 に示している。この図から判るように、金属集電体として三次元構造体を用いることにより、炭素電極に含まれる活物質の密度を上げることができ、高容量密度の炭素電極を得ることができる。また、炭素の脱落が少ないため、サイクル特性も優れた炭素電極を得ることができる。

【0061】実施例11

触媒作用のある金属集電体として、空孔率96%、93%、70%、60%及び55%（それぞれ金属線太さ平均50 μ m）のものをを用いた以外は実施例10と同様の条件で炭素電極を作成した。更に、実施例10と同様にして容量密度を測定した。その結果を図4に示す。なお、空孔率96%の炭素電極は圧縮した際に、くずれてしまい容量密度を測定することができなかった。

【0062】実施例12

触媒作用のある金属集電体として、金属線の太さ平均15 μ m、30 μ m、100 μ m、180 μ m及び220 μ m（それぞれ空孔率85%）のものをを用いた以外は実施例10と同様の条件で炭素電極を作成した。更に、実施例10と同様にして容量密度を測定した。その結果を図5に示す。なお、金属線の太さ平均15 μ mの炭素電極は圧縮した際に、くずれてしまい容量密度を測定することができなかった。上記実施例11及び12から判るように、三次元構造体を金属集電体として使用する場合には、空孔率が60~95%及び/又は金属線の太さが平均20~200 μ mのものを使用することにより、高い強度を有し、容量密度（300mAh/cm³以上）の大きい炭素電極が得られることが判る。

【0063】実施例13

実施例10と同じ金属集電体に、黒鉛粒子（マダガスカル産天然黒鉛、鱗片状、粒径11 μ m、 d_{002} は0.337nm、 L_c は27nm、 L_a は17nm、比表面積8m²/g）を充填した。それを圧縮することにより三次元構造体中に黒鉛粒子を保持させた。黒鉛粒子を保持した三次元構造体に、炭素前駆体としてピッチのキノリン可溶分を含浸させた。この後、実施例10と同様にして炭素電極を得た。得られた炭素電極の重量変化から計算すると、黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は9:1であった。炭素電極の全炭素量（黒鉛粒子及びそれを被覆する炭素材料を含む）は115.3mgであり、厚み112.6 μ mであった。また、この炭素電極の単位体積中の炭素の量（以下電極の活物質密度と記す）は1.28g/cm³であった。

【0064】この後、実施例10と同様の方法にて得られた炭素電極を評価した。結果を図3に示す。実施例13の製造方法により得られた炭素電極は、内部まで炭素材料が充填されており、サイクル試験による容量密度の劣化が抑制できることが判る。なお、実施例10の炭素電極と比較すると、実施例13の方が内部まで炭素材料が充填されていることが判った。このことから、容量密度の劣化がより抑制できるのは、充放電の繰り返しによる炭素材料の脱落がより少なくなるためであると考えられる。

【0065】実施例14

一般的に正極は、正極活物質、導電材及び結着剤を混合することにより作製される。導電材にはカーボンブラッ

クや黒鉛などの炭素、又は金属粉末、金属ウールなどの金属材料などが適宜使用される。結着剤は粉末のまま混合することもできるが、より分散性を高め結着性を向上させるために溶媒に分散されたものや、溶解したものを溶媒に混合する場合もある。またそのように溶媒に分散又は溶解したものをを用いた場合には、真空処理又は熱処理などの手段によって取り除く必要がある。さらに結着剤の種類によっては融点付近の温度で熱処理することによりさらに結着性を高めることも可能である。

10 【0066】本実施例では正極活物質としてのLiCoO₂100重量部に対して、導電剤としてのアセチレンブラックを10重量部及び結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末を10重量部混合し、これを15 ϕ のペレットに成形したものを正極として用いた。この正極の厚みは0.8mmであった。イオン伝導体には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒に1mol/dm³のLiPF₆を溶解したものをを用いた。

20 【0067】セパレーターにはポリプロピレンの不織布を用いた。負極として実施例2と同様の操作により得られた炭素電極を15 ϕ に打ち抜いたものをを用い（厚み0.5mm）、図6に示されるコイン型電池（20mm ϕ 、厚み20mm）を作製した。充放電試験は、1mAの定電流で行い、充放電の電位範囲は2.7~4.1Vとした。また電池の構成としては正極を過剰に入れ、負極の容量にて規制されるようにした。ついで作製した電池についてサイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

【0068】実施例15

30 実施例9と同様の操作により得られた炭素電極を15mm ϕ に打ち抜いたもの（厚み0.5mm）を負極に用いた以外は、実施例14と同様にして電池を作製し、サイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

【0069】実施例16

実施例2と同様の操作により得られた炭素電極を7 \times 4mm²の大きさに切りだし負極とした。そのときの負極の厚みは350 μ m、このときの炭素電極の活物質密度は1.02g/cm³であった。

40 【0070】次いで正極活物質として炭酸リチウム、炭酸コバルト及び三酸化アンチモンをリチウム原子とコバルト原子、アンチモン原子の比で1:0.95:0.05になるようにそれぞれ秤量した。これを乳鉢で混合した後、空气中900 $^{\circ}$ Cで20時間焼成し、その後乳鉢で粉砕することにより正極活物質の粉末を得た。この活物質は、LiCo_{0.95}Sb_{0.05}O₂の組成を有していた。このようにして得られた材料を正極材料として用い実施例14と同様の操作により正極を作製した。

50 【0071】そのようにして得られた正極を7 \times 4mm²の大きさに切りだし、負極の両側に配置した。それをアルミニウムからなるラミネートフィルムを用いて熱融着により封入し、図8に示す薄型電池を作製した。ここ

で、図8中、9は負極、10は正極、11はセパレータ、12は正極集電板、13は負極集電板、14はラミネートパックを示している。得られた電池のサイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

【0072】比較例5

比較例1と同様の操作にて作製した炭素電極を15mmφの大きさに打ち抜き、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

比較例6

比較例2と同様の操作にて作製した炭素電極を15mmφの大きさに打ち抜き、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

【0073】実施例17

実施例10の炭素電極を使用すること以外は、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図9に示す。

実施例18

実施例13の炭素電極を使用すること以外は、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図9に示す。

実施例19

実施例1の炭素電極を使用すること以外は、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図9に示す。図9から判るように、実施例19の二次電池に対して、炭素電極に三次元構造体を使用した実施例17の方がよりサイクル数を向上させることができる。また更に、実施例18のように三次元構造体に黒鉛粒子を充填・圧縮し、その後炭素前駆体を含浸させ焼結させた炭素電極を使用すればよりサイクル数を向上させることができる。

【0074】

【発明の効果】本発明の非水系二次電池用炭素電極は、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と該黒鉛粒子より低い結晶性の炭素材料とが焼結されてなることを特徴とするので、非水系二次電池に使用した場合、イオン伝導体の分解などの副反応が抑えられ、初回の充放電効率がよい。また、黒鉛粒子が、活物質となる炭素材料と金属集電体上又は介在下に焼結されているため、エネルギー密度が高く、サイクル特性がよい。これは、上述の副反応が抑えられることと、炭素電極の表面が低結晶性の炭素材料からなるので、リチウムの挿入・脱離が起こりやすいためであると考えられる。更にまた、低結晶性の炭素材料が挿入・脱離に伴う膨張収縮を緩和するので、機械的にも優れている。また炭素電極に結着剤を含まないため乾燥温度にも自由度があり、高温で乾燥すれば時間の短縮などが期

待できる。

【0075】更に、黒鉛粒子が、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔(d_{002})が0.335~0.340nm、(002)面方向の結晶子厚み(L_c)が10nm以上、(110)面方向の結晶子厚み(L_a)が10nm以上であることにより、より高容量の炭素電極を得ることができる。また、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、鉄、ニッケル、コバルト又はそれらをつつ以上含む合金からなることにより、低温で熱処理できるので、熱処理による悪影響のない金属集電体からなる炭素電極を得ることができる。

【0076】更に、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、ニッケルの三次元構造体からなることにより、熱処理工程において炭化物が形成されにくく、コスト的にも安い炭素電極が得られる。また、炭素電極中の活物質の密度を上げることができると共に、活物質を密着性よく保持させることができるので、サイクル特性を向上させることができる。また、三次元構造体が、60~95%の空孔率及び/又は20~200 μ mの太さのマトリックス状金属線で構成されていることにより、集電効果及び電極の強度等を十分に保つことができる。また、炭素電極中に含まれる活物質の密度を増加させることができる。本発明の非水系二次電池は、少なくとも負極、正極及びイオン伝導体からなり、負極が上記記載の非水系二次電池用炭素電極であることを特徴とするので、エネルギー密度が高く、サイクル特性、安全性に優れた非水系二次電池を得ることが可能となる。

【0077】本発明の非水系二次電池用炭素負極の製造方法は、以下の2通りの方法からなる。まず、黒鉛粒子と炭素材料の前駆体を混合し、次いでその混合物を炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に担持させた後、焼成することにより、金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする。また、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する三次元構造体からなる金属集電体に黒鉛粒子を充填し、圧縮することにより黒鉛粒子を金属集電体に担持させ、次いで金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させ、焼成することにより、金属集電体介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする。

【0078】従って、炭素前駆体を不活性雰囲気中で熱処理するだけでよく、また触媒作用の効果により低い温度での熱処理でよく、そのまま炭素電極として用いることができる。従って、製造工程が簡便でかつコストを安くすることができる。また、後者の方法では、炭素電極に含まれる活物質の密度を上げることができ、より高容量密度の炭素電極を得ることができる。更に、炭素電極を均一性よく製造できるので、炭素電極間のばらつきを抑えることができる。従って、二次電池に使用した際の信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2、8、9、比較例1、2のサイクル特性を示す図である。

【図2】実施例2の炭素電極の構造を示す図である。

【図3】実施例1、10、13のサイクル特性を示す図である。

【図4】実施例11の金属集電体の空孔率と容量密度の関係を示す図である。

【図5】実施例12の金属集電体の金属線の太さの平均と容量密度の関係を示す図である。

【図6】本発明のコイン型電池の縦断面図である。

【図7】実施例14～16、比較例5、6のサイクル特性を示す図である。

【図8】本発明の薄型二次電池の縦断面図である。

【図9】実施例17～19のサイクル特性を示す図である。

【符号の説明】

1 負極集電板

*

* 2 負極

3 セパレーター

4 正極

5 正極集電板

6 封ロパッキン

7 電池容器蓋

8 電池容器

9 負極

10 正極

11 セパレーター

12 正極集電板

13 負極集電板

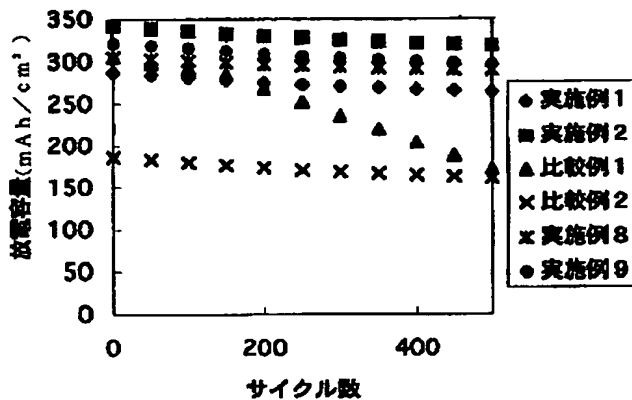
14 ラミネートパック

15 発泡ニッケル

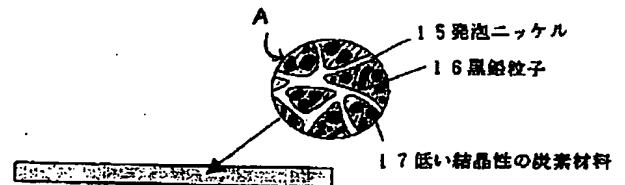
16 黒鉛粒子

17 低い結晶性の炭素材料

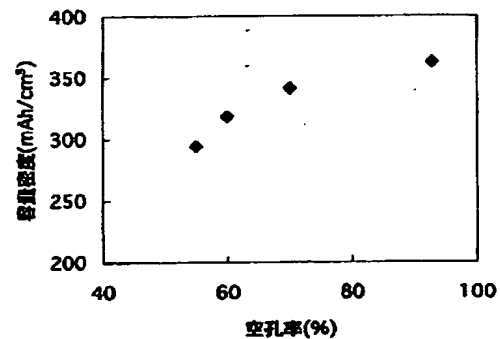
【図1】



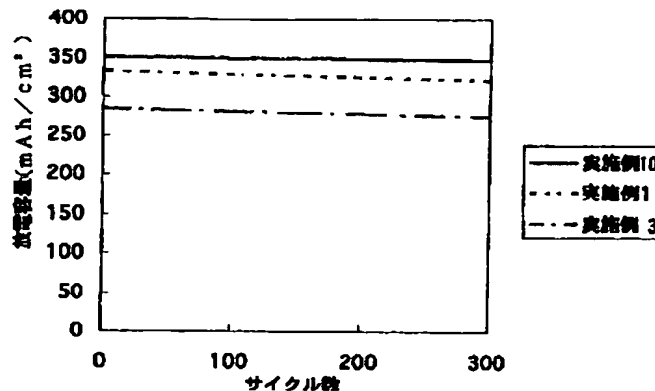
【図2】



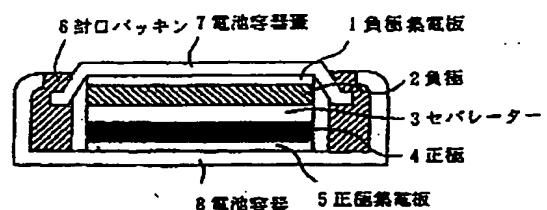
【図4】



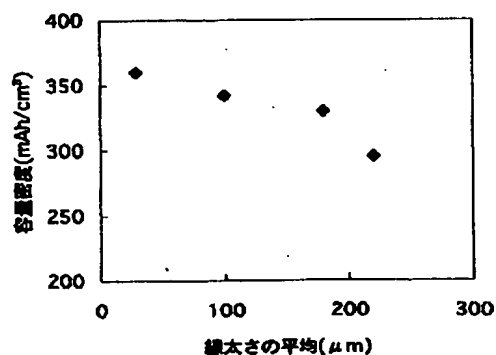
【図3】



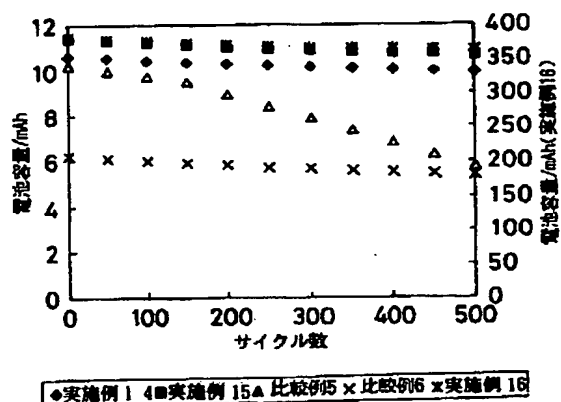
【図6】



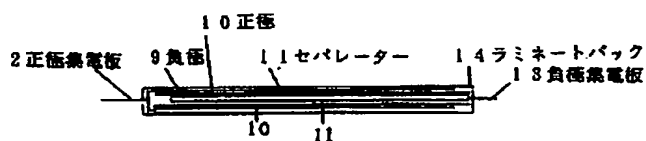
【図5】



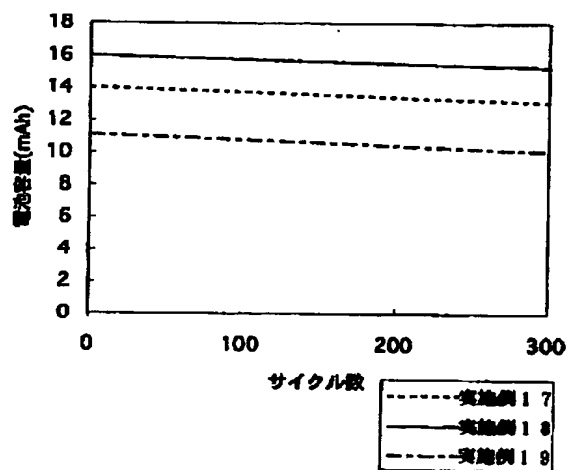
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
H01M 10/40

識別記号 庁内整理番号

FI
H01M 10/40技術表示箇所
Z(72) 発明者 佃 至弘
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内(72) 発明者 米田 哲也
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内